

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

JC986 U.S. PTO
09/888912
06/25/01

#2
D.G.
12-3-01

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 :
Application Number

특허출원 2000년 제 53152 호

출원년월일 :
Date of Application

2000년 09월 07일

출원인 :
Applicant(s)

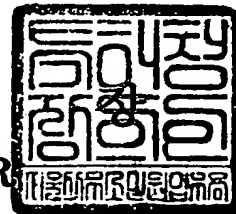
삼성전자 주식회사



2001 년 04 월 04 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0007
【제출일자】	2000.09.07
【국제특허분류】	G03F
【발명의 명칭】	축합환의 방향족 환을 포함하는 보호기를 가지는 감광성 폴리머 및 이를 포함하는 레지스트 조성물
【발명의 영문명칭】	Photosensitive polymers having protective group including fused aromatic ring and resist compositions comprising the same
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-009556-9
【대리인】	
【성명】	정상빈
【대리인코드】	9-1998-000541-1
【포괄위임등록번호】	1999-009617-5
【대리인】	
【성명】	이래호
【대리인코드】	9-1999-000226-8
【포괄위임등록번호】	2000-002818-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최상준
【성명의 영문표기】	CHOI, Sang Jun
【주민등록번호】	660825-1907010
【우편번호】	143-203
【주소】	서울특별시 광진구 구의3동 223-1
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

강율

【성명의 영문표기】

KANG, YooI

【주민등록번호】

680609-1053111

【우편번호】

463-070

【주소】

경기도 성남시 분당구 야탑동 310-5

【국적】

KR

【취지】특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대
리인 이영

필 (인) 대리인

정상빈 (인) 대리인

이래호 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

14 면 14,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

0 항 0 원

【합계】

43,000 원

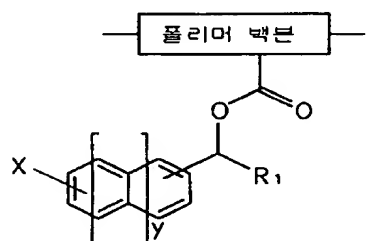
【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

축합환의 방향족 환을 포함하는 보호기를 가지는 감광성 폴리머 및 이를 포함하는 레지스트 조성물에 관하여 개시한다. 본 발명에 따른 감광성 폴리머는, 폴리머 백본에 결합되는 보호기로서 산 존재 하에 쉽게 가수분해될 수 있고 다음 식으로 표시되는 축합환의 방향족 환을 포함하는, 산에 의해 분해 가능한 보호기를 포함한다.



식중, R_1 은 수소 원자 또는 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기이고, X 는 수소 원자, 할로젠, 알킬기 또는 알콕시기이고, y 는 1 ~ 3의 정수이고, $y = 2$ 이상일 때 상기 축합환의 방향족 환은 선형환 또는 분기상의 환으로 이루어진다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

축합환의 방향족 환을 포함하는 보호기를 가지는 감광성 폴리머 및 이를 포함하는 레지스트 조성물{Photosensitive polymers having protective group including fused aromatic ring and resist compositions comprising the same}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<1> 본 발명은 감광성 폴리머 및 레지스트 조성물에 관한 것으로, 특히 축합환(縮合環)의 방향족 환(fused aromatic ring)을 포함하는 보호기를 가지는 감광성 폴리머 및 이를 포함하는 레지스트 조성물에 관한 것이다.

<2> 반도체 제조 공정이 복잡해지고 반도체 소자의 집적도가 증가함에 따라 미세한 패턴 형성이 요구된다. 더욱이, 반도체 소자의 용량이 1기가(Giga) 비트급 이상인 소자에서 디자인 룰이 $0.2\mu\text{m}$ 이하인 패턴 사이즈를 구현하는 데 있어서, 기존의 KrF 엑시머 레이저(248nm)용 레지스트 재료를 이용한 미세 패턴 형성 기술들이 많이 연구되고 있다. 이와 같이 기존의 기술을 이용한 미세 패턴 형성 기술에 있어서 가장 심각하게 작용하고 있는 문제로서 레지스트 재료의 건식 식각에 대한 내성을 들 수 있다. 특히, 리소그래피 기술을 적용하는 데 있어서 패턴이 점차 미세화될수록 원하는 패턴을 형성하고자 하는 하부 막질 위에 도포되는 레지스트막의 두께가 점차 감소된다. 따라서, 리소그래피 공정의 후속 공정인 건식 식각 공정시 하부 막질과 레지스트막과의 식각 선택비

(selectivity)를 확보하기 위하여는 건식 식각에 대한 내성을 확보하는 것이 필요하다.

<3> 일반적으로, 리소그래피 공정을 이용하여 레지스트 패턴을 형성한 후, 후속의 건식 식각 공정에서 플라즈마 가스를 이용하여 예를 들면 실리콘 산화막과 같은 하부 막질에 대하여 건식 공정을 행할 때, 상기 레지스트 패턴은 상기 하부 막질에 대하여 마스크층 역할을 하게 된다. 이 때, 상기 레지스트 패턴의 건식 식각에 대한 내성이 좋지 않은 경우에는 상기 하부 막질을 원하는 형상으로 식각하는 것이 곤란할 뿐 만 아니라 패턴의 CD(critical dimension)가 변하기 때문에, 예를 들면 큰 아스펙트비(aspect ratio)를 가지는 깊고 작은 콘택홀을 원하는 바 대로 형성하는 것이 불가능하다.

<4> 따라서, 근래에는 레지스트막을 이용한 건식 식각시의 문제점을 극복하기 위하여 하드 마스크를 사용하는 공정을 이용하고 있다. 그러나, 하드마스크를 적용한 공정은 매우 복잡할 뿐 만 아니라 소자의 제조 단가 측면에서도 매우 불리하다. 따라서, 실제 소자를 생산하는 입장에서는 하드 마스크를 적용하는 것이 바람직하지 않은 것으로 인식되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

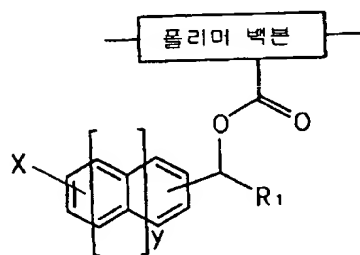
<5> 본 발명의 목적은 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하고자 하는 것으로, 제조 단가가 저렴하면서 건식 식각에 대한 충분한 내성을 제공할 수 있는 폴리머들을 제공하는 것이다.

<6> 본 발명의 다른 목적은 아스펙트 비가 큰 미세 패턴을 형성하는 경우에도 하부 막질과의 우수한 식각 선택비를 제공하여 건식 식각에 대한 충분한 내성을 제공할 수 있는 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

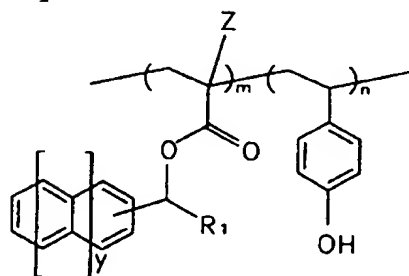
【발명의 구성 및 작용】

<7> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 폴리머 백본에 결합되는 보호기(protecting group)로서 산 존재 하에 쉽게 가수분해될 수 있고 다음 식으로 표시되는 축합환(縮合環)의 방향족 환(fused aromatic ring)을 포함하는, 산에 의해 분해 가능한 보호기(acid labile protecting group)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<8>



- <9> 식중, R_1 은 수소 원자 또는 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기이고, X는 수소 원자, 할로젠, 알킬기 또는 알콕시기이고, y는 1 ~ 3의 정수이고, y = 2 이상일 때 상기 축합환의 방향족 환은 선형환(linear ring) 또는 분기상의 환(branched ring)으로 이루어진다.
- <10> 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 3,000 ~ 200,000의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖는다.
- <11> 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 화학식 1의 구조를 가질 수 있다.
- <12> 【화학식 1】

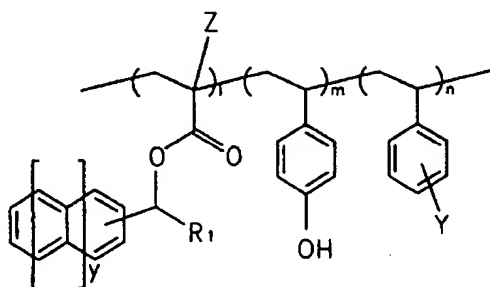


- <13> 식중, R_1 및 y는 상기 정의한 바와 같고, Z는 수소 원자 또는 메틸기이고,

$m/(m+n)$ 은 0.05 ~ 0.4이고, 중량 평균 분자량(M_w)은 3,000 ~ 50,000이다.

<14> 또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 화학식 2의 구조를 가질 수 있다.

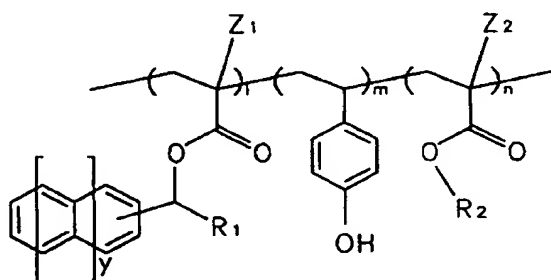
<15> 【화학식 2】



<16> 식중, R_1 , y 및 Z 는 상기 정의한 바와 같고, Y 는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기 또는 터트-부톡시카르보닐옥시기이고, $1/(1+m+n)$ 은 0.05 ~ 0.4이고, $n/(1+m+n)$ 은 0.1 ~ 0.3이고, 중량 평균 분자량(M_w)은 3,000 ~ 50,000이다.

<17> 또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 화학식 3의 구조를 가질 수 있다.

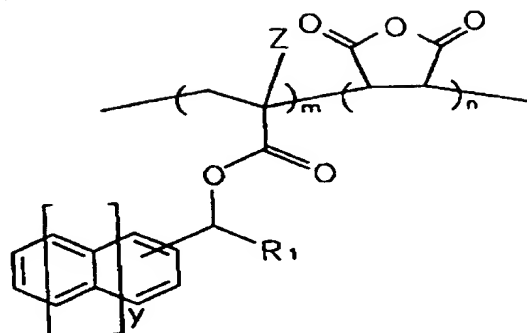
<18> 【화학식 3】



<19> 식중, R_1 및 y 는 상기 정의한 바와 같고, R_2 는 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 터트-부틸기이고, Z_1 및 Z_2 는 각각 수소 원자 또는 메틸기이고, $1/(1+m+n)$ 은 0.05 ~ 0.4이고, $n/(1+m+n)$ 은 0.1 ~ 0.3이고, 중량 평균 분자량(M_w)은 3,000 ~ 50,000이다.

<20> 또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 화학식 4의 구조를 가질 수 있다.

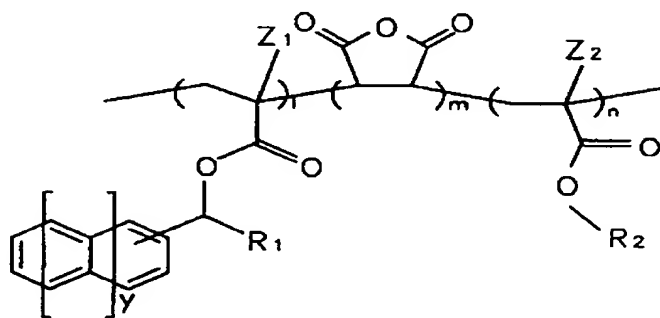
<21> 【화학식 4】



<22> 식중, R_1 , y 및 Z 는 상기 정의한 바와 같고, $m/(m+n)$ 은 0.5 ~ 0.7이고, $n/(m+n)$ 은 0.3 ~ 0.5이고, 중량 평균 분자량(M_w)은 3,000 ~ 50,000이다.

<23> 또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 화학식 5의 구조를 가질 수 있다.

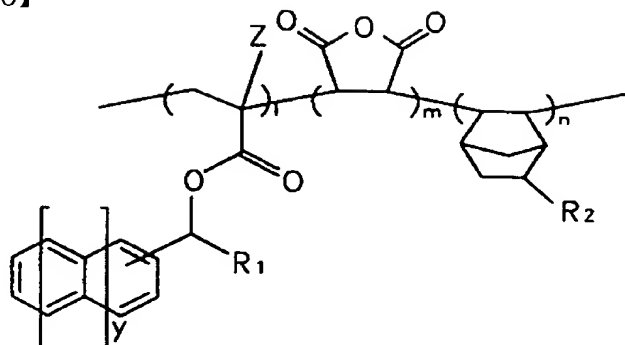
<24> 【화학식 5】



<25> 식중, R_1 , R_2 , y , Z_1 및 Z_2 는 각각 상기 정의한 바와 같고, $l/(l+m+n)$ 은 0.3 ~ 0.6이고, $m/(l+m+n)$ 은 0.3 ~ 0.5이고, $n/(l+m+n)$ 은 0.1 ~ 0.4이고, 중량 평균 분자량(M_w)은 3,000 ~ 50,000이다.

<26> 또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 화학식 6의 구조를 가질 수 있다.

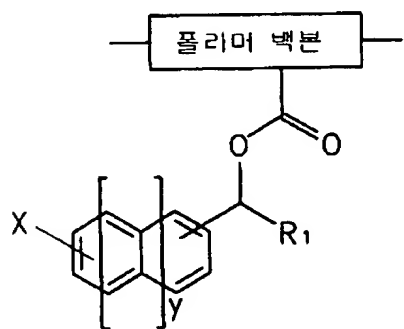
<27> 【화학식 6】



<28> 식중, R_1 , y 및 Z 는 상기 정의한 바와 같고, R_2 는 수소 원자, 히드록시기, 카르복실기 또는 터트-부틸 에스테르기이고, $1/(1+m+n)$ 은 0.3 ~ 0.6이고, $m/(1+m+n)$ 은 0.3 ~ 0.5이고, $n/(1+m+n)$ 은 0.1 ~ 0.4이고, 중량 평균 분자량(M_w)은 3,000 ~ 50,000이다.

<29> 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 (a) 폴리머 백본에 결합되는 보호기(protecting group)로서 산 존재 하에 쉽게 가수분해될 수 있고 다음 식으로 표시되는 축합환(縮合環)의 방향족 환(fused aromatic ring)을 포함하는, 산에 의해 분해 가능한 보호기(acid labile protecting group)를 포함하는 감광성 폴리머와, (b) PAG(photoacid generator)로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

<30>



<31> 식중, R_1 은 수소 원자 또는 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기이고, X 는 수소 원자, 할로젠, 알킬기 또는 알콕시기이고, y 는 1 ~ 3의 정수이고, $y = 2$ 이상일 때 상기 축합환의 방향족

환은 선형환(linear ring) 또는 분기상의 환(branched ring)으로 이루어진다.

<32> 상기 PAG는 상기 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 0.5 ~ 10 중량%의 양으로 포함된다.

<33> 상기 PAG는 트리아릴술포늄염 (triarylsulfonium salts), 디아릴이오도늄염 (diaryliodonium salts), 술포네이트 (sulfonates) 또는 그 혼합물로 이루어진다.

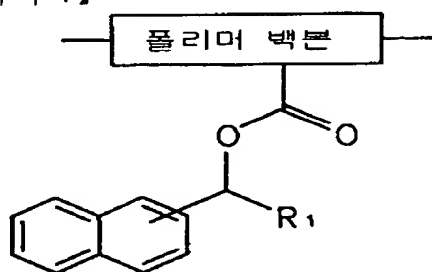
<34> 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 유기 염기를 더 포함할 수 있다. 이 때, 상기 유기 염기는 상기 PAG의 중량을 기준으로 0.5 ~ 50 중량%의 양으로 포함된다.

<35> 상기 유기 염기는 3차 아민, 바람직하게는 트리에탄올아민, 트리이소부틸아민, 트리이소옥틸아민, 트리이소데실아민 또는 그 혼합물로 이루어질 수 있다.

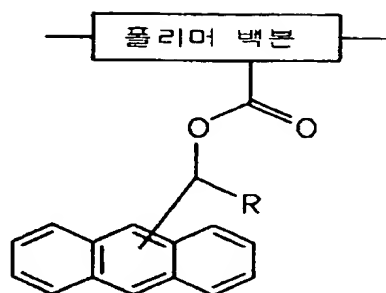
<36> 또한, 상기 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 화학식 1 내지 화학식 6에서 선택되는 어느 하나의 감광성 폴리머와, PAG로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

<37> 본 발명에 따른 감광성 폴리머에 포함되는 보호기는 다양한 구조를 가지는 축합환의 방향족 환을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 감광성 폴리머의 백본에 결합 가능한 보호기의 대표적인 예들을 화학식 7 내지 화학식 13에 나타내었다.

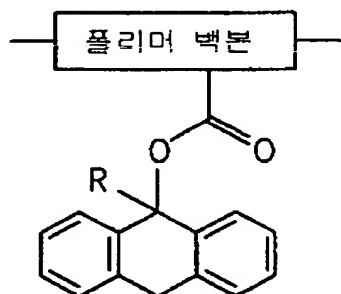
<38> 【화학식 7】



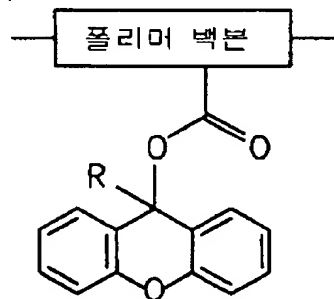
<39> 【화학식 8】



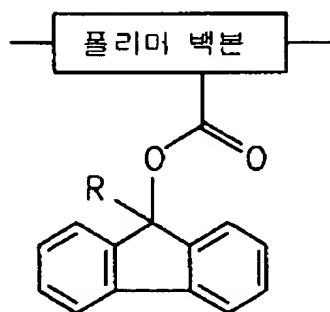
<40> 【화학식 9】



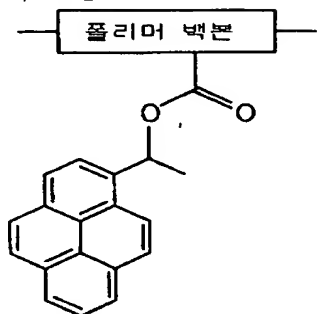
<41> 【화학식 10】



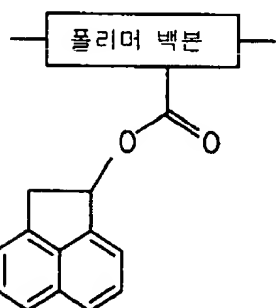
<42> 【화학식 11】



<43> 【화학식 12】



<44> 【화학식 13】



<45> 화학식 7 내지 화학식 11에 있어서, R은 수소 원자 또는 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기이다.

본 발명에 따른 감광성 폴리머를 구성하는 백본으로서 다양한 것을 사용할 수 있으며, 가장 대표적인 것으로서 아크릴레이트 백본, 메타크릴레이트 백본, 노르보르넨 백본 등을 들 수 있다. 본 발명에 따른 감광성 폴리머들을 구성할 수 있는 모노머 또는 폴리머의 각 제조 방법은 다음에 상세히 기술하는 본 발명의 구체적인 실시예들에서 예시하는 방법과 같은 방법으로 용이하게 제조될 수 있다.

<46> 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 산에 의해 분해 가능한 축합환의 방향족 환을 포함하고 있으므로 건식 식각에 대한 강한 내성을 제공할 수 있으며, 이로부터 얻어지는 레지스트 조성물은 노광부와 비노광부에 있어서 알칼리성 현상액에 대한 용해도 차이가 매우 커서 레지스트막의 콘트라스트를 증가시킬 수 있다.

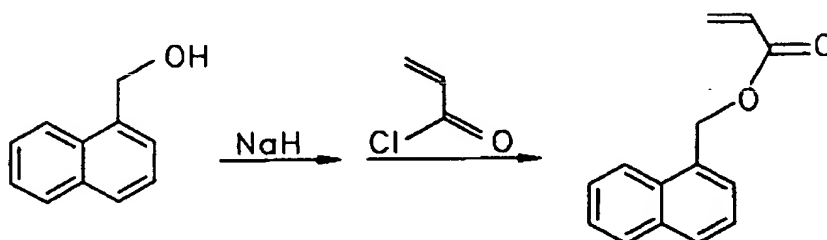
<47> 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 실제로 레지스트막의 패터닝시 사용되는 에너지 파장에서 KrF용 또는 ArF용 레지스트 재료로서 매우 유용하게 사용될 수 있다.

<48> 다음에, 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세히 설명한다.

<49> 실시예 1

<50> 1-나프탈렌메틸 아크릴레이트의 합성

<51>



<52> 3목(目) 둥근 플라스크(three-necked round-bottom flask)에 수소화나트륨 (50%-NaH, 0.12몰)을 무수 테트라히드로퓨란 (tetrahydrofuran; 이하, 'THF'라 함)(300ml)과 함께 녹인 후, 여기에 1-나프탈렌메탄올 (18g, 0.11몰)을 상온에서 천천히 떨어뜨리고 약 1 시간 동안 반응시켰다. 그 후, 얻어진 반응물에 염화 아크릴로일(9g, 0.1몰)을 상온에서 천천히 떨어뜨리고 약 20 시간 동안 반응시켰다.

<53> 반응이 끝난 후, 얻어진 반응물에서 과량의 THF를 회전증발 농축기(rotary evaporator)를 이용하여 제거하고, 과량의 물에 부어 넣은 후, 여기에 염산(HCl)을 넣어 중화시켰다. 그 후, 디에틸 에테르를 이용하여 추출하였다.

<54> 얻어진 추출물을 $MgSO_4$ 를 이용하여 건조시킨 후 용제를 휘발시키고, 얻어진 조생성물(粗生成物)로부터 컬럼 크로마토그래피(column chromatography) (n-헥산:에틸 아세테이트 = 8:1)를 이용하여 원하는 생성물을 얻었다.

<55> 실시예 2

<56> 1-나프탈렌메틸 메타크릴레이트의 합성

<57> 염화 메타크릴로일을 사용하여 실시예 1에서와 같은 방법으로 원하는 생성물을 얻었다. (수율 40%)

<58> 실시예 3

<59> 9-안트라센메틸 아크릴레이트의 합성

<60> 9-안트라센메탄올과 염화 아크릴로일을 이용하여 실시예 1에서와 같은 방법으로 원하는 생성물을 얻었다.

<61> 실시예 4

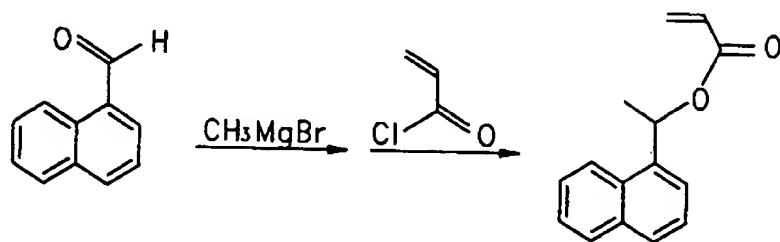
<62> 9-안트라센메틸 메타크릴레이트의 합성

<63> 9-안트라센메탄올과 염화 메타크릴로일을 이용하여 실시예 3에서와 같은 방법으로 원하는 생성물을 얻었다.

<64> 실시예 5

<65> 1-나프탈렌-1-에틸 아크릴레이트의 합성

<66>



<67> 3목(目) 둥근 플라스크에 브롬화 메틸마그네슘 (2몰-THF 용액, 100ml)을 무수 THF (100ml)와 함께 녹인 후, 여기에 1-나프탈알데히드 (23g, 0.15몰)을 상온에서 천천히 떨어

어뜨리고 약 4 시간 동안 반응시켰다. 그 후, 얻어진 반응물에 염화 아크릴로일(12g, 0.13몰)을 상온에서 천천히 떨어뜨리고 약 20 시간 동안 반응시켰다.

<68> 반응이 끝난 후, 얻어진 반응물에서 과량의 THF를 회전증발 농축기(rotary evaporator)를 이용하여 제거하고, 과량의 물에 부어 넣은 후, 여기에 묽은 황산(diluted H_2SO_4)을 넣어 중화시켰다. 그 후, 디에틸 에테르를 이용하여 추출하였다.

<69> 얻어진 추출물을 $MgSO_4$ 를 이용하여 건조시킨 후 용제를 휘발시키고, 컬럼 크로마토그래피(column chromatography) (n-헥산:에틸 아세테이트 = 8:1)를 이용하여 얻어진 조생성물(粗生成物)로부터 원하는 생성물을 얻었다. (수율 50%)

<70> 실시예 6

<71> 1-나프탈렌-1-에틸 메타크릴레이트의 합성

<72> 염화 메타크릴로일을 사용하여 실시예 5에서와 같은 방법으로 원하는 생성물을 얻었다. (수율 40%)

<73> 실시예 7

<74> 9-안트라센-1-에틸 아크릴레이트의 합성

<75> 9-안트라르알데히드와 브롬화 메틸마그네슘을 이용하여 실시예 5에서와 같은 방법으로 원하는 생성물을 얻었다.

<76> 실시예 8

<77> 9-안트라센-1-에틸 메타크릴레이트의 합성

<78> 9-안트라르알데히드와 염화 메타크릴로일을 이용하여 실시예 7에서와 같은 방법으로 원하는 생성물을 얻었다.

<79> 실시예 9

<80> 호모폴리머의 합성

<81> 실시예 1에서 합성한 1-나프탈렌메틸 아크릴레이트 (2g, 9밀리몰)를 무수 THF (10g)에 녹인 후, 여기에 AIBN (azobisisobutyronitril) (0.1g, 6 몰%)을 함께 넣고 액체 질소(liquid nitrogen: N_2)를 이용하여 퍼지(purge)한 후 밀봉하여 약 65°C의 온도에서 약 20 시간 동안 중합시켰다.

<82> 중합이 끝난 후, 반응 용기에 소량의 THF를 첨가하여 희석한 후, 이를 과량의 n-헥산 (10배)에 떨어뜨리면서 천천히 침전시켰다.

<83> 얻어진 침전물을 글라스 필터(glass filter)를 이용하여 거른 다음, 적당량의 THF에 녹이고, 과량의 메탄올 (10배)에서 재침전시킨 후, 얻어진 침전물을 50°C로 유지되는 진공 오븐(vacuum oven)에서 약 24 시간 동안 건조시켜서 원하는 생성물을 얻었다. (수율 80%)

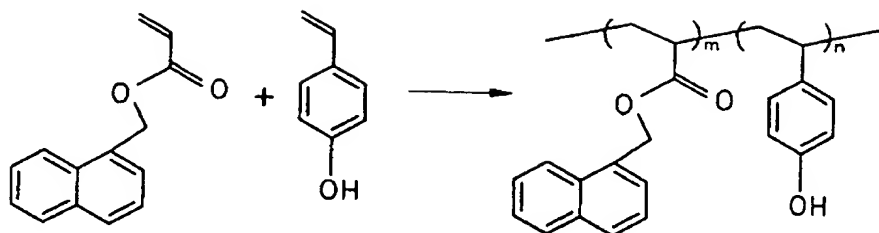
<84> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(M_w)은 21,000이었고, 다분산도(M_w/M_n)는 1.9이었다.

<85> 또한, 실시예 2 내지 실시예 8에서 합성한 모노머들을 상기 설명한 방법과 같은 방법으로 중합하여 각각의 호모폴리머들을 얻을 수 있었다. 이 때 얻어진 수율은 70 ~ 85%이었다.

<86> 실시예 10

<87> 코폴리머의 합성

<88>



<89> 실시예 1에서 합성한 1-나프탈렌메틸 아크릴레이트 (2g, 9밀리몰)와 4-히드록시스티렌 (2.5g, 21밀리몰)을 무수 THF (18g)에 녹인 후, 여기에 AIBN (0.3g, 6 몰%)을 함께 넣고 액체 질소(N_2)를 이용하여 충분히 퍼지한 후 밀봉하여 약 65℃의 온도에서 약 24 시간 동안 중합시켰다.

<90> 중합이 끝난 후, 반응 용기에 소량의 THF를 첨가하여 희석한 후, 이를 과량의 n-헥산 (10배)에 떨어뜨리면서 천천히 침전시켰다.

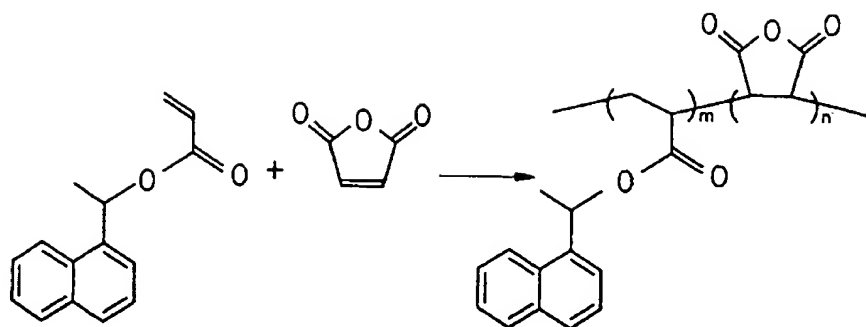
<91> 얻어진 침전물을 글라스 필터(glass filter)를 이용하여 거른 다음, 적당량의 THF에 녹이고, 과량의 n-헥산 (10배)에서 재침전시킨 후, 얻어진 침전물을 50℃로 유지되는 진공 오븐에서 약 24 시간 동안 건조시켜서 원하는 생성물을 얻었다. (수율 85%)

<92> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(M_w)은 17,000이었고, 다분산도(M_w/M_n)는 2.0이었다.

<93> 실시예 11

<94> 코폴리머의 합성

<95>



<96> 실시예 5에서 합성한 1-나프탈렌-1-에틸 아크릴레이트 (2.3g, 10밀리몰)와 무수 말레인산 (2g, 20밀리몰)을 무수 THF (4g)에 녹인 후, 여기에 AIBN (0.25g, 5 몰%)을 함께 넣고 액체 질소(N₂)를 이용하여 충분히 퍼지한 후 밀봉하여 약 65℃의 온도에서 약 24 시간 동안 중합시켰다.

<97> 중합이 끝난 후, 반응 용기에 소량의 THF를 첨가하여 희석한 후, 이를 과량의 n-헥산 (10배)에 떨어뜨리면서 천천히 침전시켰다.

<98> 얻어진 침전물을 글라스 필터(glass filter)를 이용하여 거른 다음, 적당량의 THF에 녹이고, 과량의 이소프로필 알콜 (10배)에서 재침전시킨 후, 얻어진 침전물을 50℃로 유지되는 진공 오븐에서 약 24 시간 동안 건조시켜서 원하는 생성물을 얻었다. (수율 65%)

<99> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 11,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.8이었다.

<100> 실시예 12

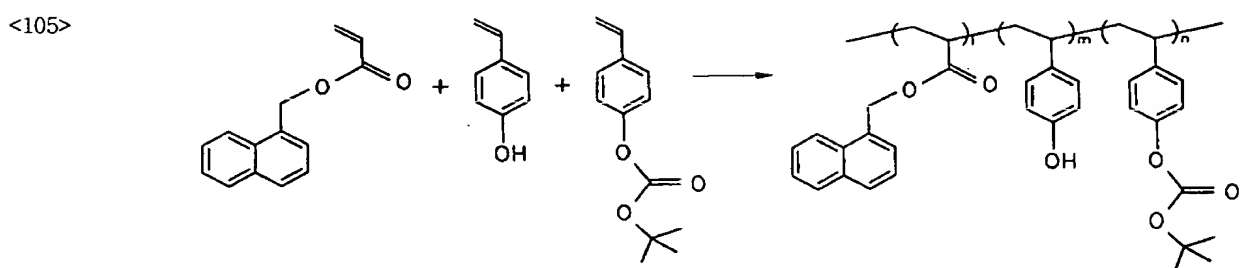
<101> 코폴리머의 합성

<102> 실시예 1 내지 실시예 8에서 합성한 모노머들을 4-히드록시스티렌 또는 무수 말레인산과 같은 코모노머(comonomer)와 함께 실시예 10 또는 실시예 11에서와 같은 방법으

로 중합하여 코폴리머들을 얻을 수 있었다. 여기서, 실시예 1 내지 실시예 8에서 합성한 모노머의 첨가량은 각각의 경우에 있어서 전체 모노머 농도를 기준으로 20 ~ 50 몰% 정도의 범위로 하였다.

<103> 실시예 13

<104> 터폴리머의 합성



<106> 실시예 1에서 합성한 1-나프탈렌메틸 아크릴레이트 (2g, 9밀리몰), 4-히드록시스티렌 (3.2g, 27밀리몰) 및 터트-부톡시카르보닐옥시스티렌 (2g, 9밀리몰)을 무수 THF (30g)에 녹인 후, 여기에 AIBN (0.44g, 6 몰%)을 함께 넣고 액체 질소(N₂)를 이용하여 충분히 퍼지한 후 밀봉하여 약 65℃의 온도에서 약 24 시간 동안 중합시켰다.

<107> 중합이 끝난 후, 반응 용기에 소량의 THF를 첨가하여 희석한 후, 이를 과량의 n-헥산 (10배)에 떨어뜨리면서 천천히 침전시켰다.

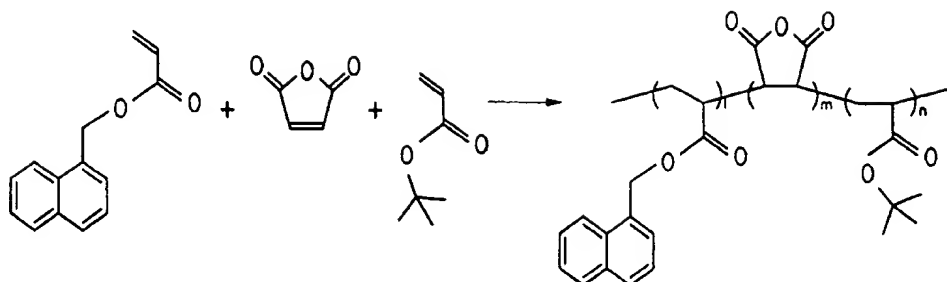
<108> 얻어진 침전물을 글라스 필터(glass filter)를 이용하여 거른 다음, 적당량의 THF에 녹이고, 과량의 n-헥산 (10배)에서 재침전시킨 후, 얻어진 침전물을 50℃로 유지되는 진공 오븐에서 약 24 시간 동안 건조시켜서 원하는 생성물을 얻었다. (수율 81%)

<109> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 14,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.8이었다.

<110> 실시예 14

<111> 터폴리머의 합성

<112>



<113> 실시예 1에서 합성한 1-나프탈렌메틸 아크릴레이트 (4.3g, 20밀리몰), 무수 말레인 산 (5.9g, 60밀리몰) 및 터트-부틸 아크릴레이트 (1.3g, 10밀리몰)를 무수 THF (12g)에 녹인 후, 여기에 AIBN (0.74g, 5 몰%)을 함께 넣고 액체 질소(N₂)를 이용하여 충분히 퍼지한 후 밀봉하여 약 65℃의 온도에서 약 24 시간 동안 중합시켰다.

<114> 중합이 끝난 후, 반응 용기에 소량의 THF를 첨가하여 희석한 후, 이를 과량의 n-헥산 (10배)에 떨어뜨리면서 천천히 침전시켰다.

<115> 얻어진 침전물을 글라스 필터(glass filter)를 이용하여 거른 다음, 적당량의 THF에 녹이고, 과량의 이소프로필 알콜 (10배)에서 재침전시킨 후, 얻어진 침전물을 50℃로 유지되는 진공 오븐에서 약 24 시간 동안 건조시켜서 원하는 생성물을 얻었다. (수율 71%)

<116> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(M_w)은 12,500이었고, 다분산도(M_w/M_n)는 1.9이었다.

<117> 실시예 15

<118> 터폴리머의 합성

<119> 실시예 1 내지 실시예 8에서 합성한 모노머들을 4-히드록시스티렌 코모노머(제1 코모노머)와, 예를 들면 터트-부틸 아크릴레이트, 터트-부틸 메타크릴레이트, 터트-부톡시 카르보닐옥시스티렌 등과 같이 여러가지 다른 보호기(protecting group)를 가지는 코모노머(제2 코모노머)와 함께 실시예 13에서와 같은 방법으로 중합하여 터폴리머들을 얻을 수 있었다. 여기서, 실시예 1 내지 실시예 8에서 합성한 모노머의 첨가량은 각각의 경우에 있어서 전체 모노머 농도를 기준으로 10 ~ 40 몰% 정도의 범위로 하였다. (수율 70 ~ 80%)

<120> 실시예 16<121> 터폴리머의 합성

<122> 실시예 1 내지 실시예 8에서 합성한 모노머들을 무수 말레인산 코모노머(제1 코모노머)와, 예를 들면 터트-부틸 아크릴레이트, 터트-부틸 메타크릴레이트, 노르보르넨 유도체, 터트-부톡시카르보닐옥시스티렌 등과 같이 여러가지 다른 보호기(protecting group)를 가지는 코모노머(제2 코모노머)와 함께 실시예 13에서와 같은 방법으로 중합하여 터폴리머들을 얻을 수 있었다. 여기서, 실시예 1 내지 실시예 8에서 합성한 모노머의 첨가량은 각각의 경우에 있어서 전체 모노머 농도를 기준으로 10 ~ 40 몰% 정도의 범위로 하였다. (수율 60 ~ 75%)

<123> 실시예 17<124> 레지스트 조성물의 제조

<125> 실시예 9에서 합성한 각각의 호모폴리머(1g)들을 각각 PAG인 트리페닐술포늄 트리

플레이트 (triphenylsulfonium triflate) (0.03g)와 함께 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (propylene glycol monomethyl ether acetate: PGMEA) (8g) 용액에 녹인 후, 여기에 유기 염기인 트리이소부틸아민 (triisobutylamine) (3 ~ 10mg)을 첨가하여 완전히 녹였다.

<126> 그 후, 상기 용액을 1.0 μm 및 0.2 μm 멤브레인 필터(membrane filters)를 이용하여 걸러서 레지스트 조성물들을 얻었다. 그 후, 복수의 실리콘 웨이퍼를 준비하고, 상기 실리콘 웨이퍼들을 각각 헥사메틸디실라잔 (hexamethyldisilazane: HMDS)으로 처리한 후, 각각의 실리콘 웨이퍼상에 상기 레지스트 조성물들을 각각 약 3000 ~ 4000 Å의 두께로 코팅하였다.

<127> 레지스트 조성물이 코팅된 상기 각 웨이퍼를 120 ~ 140°C의 온도 범위에서 60 ~ 90초 동안 프리베이킹(pre-baking)하고, 특정한 엑시머 레이저의 스테퍼를 이용하여 노광한 후, 120 ~ 140°C의 온도 범위에서 60 ~ 90초 동안 PEB(post-exposure baking)를 실시하였다.

<128> 그 후, 상기 웨이퍼를 IPA(isopropyl alcohol) 및 2.38 중량% 테트라메틸암모늄 히드록사이드(tetramethylammonium hydroxide: TMAH)의 혼합 용액 (30 중량% IPA 함유)을 사용하여 딥핑(dipping) 방식으로 현상하였다.

<129> 실시예 18

<130> 레지스트 조성물의 제조

<131> 실시예 10에서 합성한 코폴리머(1g)를 PAG인 트리페닐술포늄 트리플레이트 (0.02g)와 함께 PGMEA 용액(7g)에 녹인 후, 여기에 유기 염기인 트리이소부틸아민 (2mg)을 첨가

하여 완전히 녹였다.

<132> 그 후, 상기 용액을 $1.0\mu\text{m}$ 및 $0.2\mu\text{m}$ 멤브레인 필터(membrane filters)를 이용하여 걸러서 레지스트 조성물을 얻었다. 그 후, HMDS로 표면 처리한 실리콘 웨이퍼상에 상기 레지스트 조성물을 약 4000 \AA 의 두께로 코팅하였다.

<133> 레지스트 조성물이 코팅된 상기 웨이퍼를 130°C 에서 90초 동안 프리베이킹하고, KrF 엑시머 레이저의 스테퍼 ($\text{NA} = 0.45$, $\sigma = 0.75$)를 이용하여 노광한 후, 120°C 에서 90초 동안 PEB를 실시하였다.

<134> 그 후, 상기 웨이퍼를 2.38 중량% TMAH 용액을 사용하여 60초 동안 퍼들(puddle) 방식으로 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다. 그 결과, 노광 도즈량을 약 $35 \sim 40\text{ mJ/cm}^2$ 으로 하였을 때 280nm (1:1 라인 앤드 스페이스) 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<135> 실시예 19

<136> 레지스트 조성물의 제조

<137> 실시예 11에서 합성한 코폴리머(1g)를 PAG인 트리페닐술포늄 트리플레이트 (0.02g)와 함께 PGMEA 용액(9g)에 녹인 후, 여기에 유기 염기인 트리이소부틸아민 (2mg)을 첨가하여 완전히 녹였다.

<138> 그 후, 상기 용액을 $1.0\mu\text{m}$ 및 $0.2\mu\text{m}$ 멤브레인 필터(membrane filters)를 이용하여 걸러서 레지스트 조성물을 얻었다. 그 후, HMDS로 표면 처리한 실리콘 웨이퍼상에 상기 레지스트 조성물을 약 2500 \AA 의 두께로 코팅하였다.

<139> 레지스트 조성물이 코팅된 상기 웨이퍼를 130°C 에서 90초 동안 프리베이킹하고,

ArF 엑시머 레이저의 스테퍼 (NA = 0.60, σ = 0.75)를 이용하여 노광한 후, 120℃에서 90초 동안 PEB를 실시하였다.

<140> 그 후, 상기 웨이퍼를 2.38 중량% TMAH 용액을 사용하여 60초 동안 퍼들(puddle) 방식으로 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다. 그 결과, 노광 도즈량을 약 8 ~ 15 mJ/cm²으로 하였을 때 220nm (1:1 라인 앤드 스페이스) 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<141> 실시예 20

<142> 레지스트 조성물의 제조

<143> 실시예 13에서 합성한 터폴리머(1g)를 PAG인 트리페닐술포늄 트리플레이트 (0.02g)와 함께 PGMEA 용액(7g)에 녹인 후, 여기에 유기 염기인 트리이소데실아민 (3mg)을 첨가하여 완전히 녹였다.

<144> 그 후, 상기 용액을 1.0 μ m 및 0.2 μ m 멤브레인 필터(membrane filters)를 이용하여 걸러서 레지스트 조성물을 얻었다. 그 후, HMDS로 표면 처리한 실리콘 웨이퍼상에 상기 레지스트 조성물을 약 4000 Å의 두께로 코팅하였다.

<145> 레지스트 조성물이 코팅된 상기 웨이퍼를 115℃에서 90초 동안 프리베이킹하고, KrF 엑시머 레이저의 스테퍼 (NA = 0.45, σ = 0.75)를 이용하여 노광한 후, 110℃에서 90초 동안 PEB를 실시하였다.

<146> 그 후, 상기 웨이퍼를 2.38 중량% TMAH 용액을 사용하여 60초 동안 퍼들(puddle) 방식으로 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다. 그 결과, 노광 도즈량을 약 25 ~ 30 mJ/cm²으로 하였을 때 280nm (1:1 라인 앤드 스페이스) 패턴이 얻어지는 것을 확인하였

다.

<147> 실시예 21

<148> 레지스트 조성물의 제조

<149> 실시예 14에서 합성한 터폴리머(1g)를 PAG인 트리페닐술포늄 트리플레이트 (0.02g)와 함께 PGMEA 용액(9g)에 녹인 후, 여기에 유기 염기인 트리아소데실아민 (3mg)을 첨가하여 완전히 녹였다.

<150> 그 후, 상기 용액을 1.0 μm 및 0.2 μm 멤브레인 필터(membrane filters)를 이용하여 걸러서 레지스트 조성물을 얻었다. 그 후, HMDS로 표면 처리한 실리콘 웨이퍼상에 상기 레지스트 조성물을 약 2500 Å의 두께로 코팅하였다.

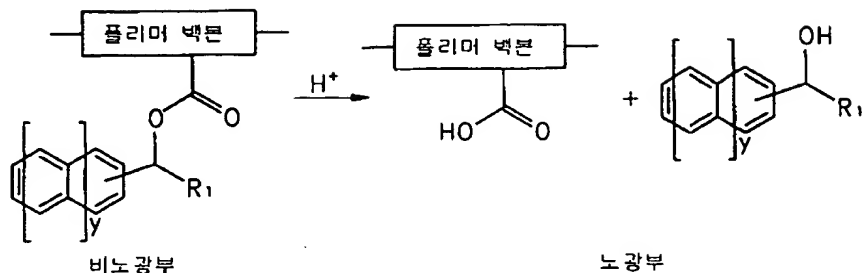
<151> 레지스트 조성물이 코팅된 상기 웨이퍼를 130°C에서 90초 동안 프리베이킹하고, ArF 엑시머 레이저의 스테퍼 (NA = 0.60, $\sigma = 0.75$)를 이용하여 노광한 후, 120°C에서 90초 동안 PEB를 실시하였다.

<152> 그 후, 상기 웨이퍼를 2.38 중량% TMAH 용액을 사용하여 60초 동안 퍼들(puddle) 방식으로 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다. 그 결과, 노광 도즈량을 약 7 ~ 13 mJ/cm²으로 하였을 때 200nm (1:1 라인 앤드 스페이스) 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<153> 노광 메카니즘

<154> 본 발명에 따른 감광성 폴리머의 노광 메카니즘은 다음과 같다.

<155>



<156>

식중, R_1 및 y 는 앞에서 정의한 바와 같다. 상기 노광 메카니즘에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 감광성 폴리머의 백본에 에스테르기(ester group)의 형태로 치환되어 있는 축합환의 방향족 환에서 α -위치의 탄소양이온(carbocation)이 안정화되어 있으므로 상기 감광성 폴리머에 결합되어 있는 보호기는 산(H^+) 존재 하에 쉽게 가수분해(hydrolysis)될 수 있다. 따라서, 상기 감광성 폴리머를 포함하는 레지스트 조성물로부터 얻어진 레지스트막의 패터닝시 상기 레지스트막의 노광부(exposed area)와 비노광부(unexposed area)에 있어서 알칼리성 현상액에 대한 용해도 차이가 매우 커서, 상기 레지스트막의 콘트라스트를 증가시킬 수 있다.

【발명의 효과】

<157>

본 발명에 따른 감광성 폴리머는 그 백본에 건식 식각에 대하여 강한 내성을 제공할 수 있는 축합환의 방향족 환을 포함하는 치환기가 결합되어 있다. 따라서, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 건식 식각에 대한 강한 내성을 제공할 수 있으며, 이로부터 얻어지는 레지스트 조성물은 노광부와 비노광부에 있어서 알칼리성 현상액에 대한 용해도 차이가 매우 커서 레지스트막의 콘트라스트를 증가시킬 수 있다.

<158>

본 발명에 따른 감광성 폴리머의 치환기에 포함되어 있는 축합환의 방향족 환은 건식 식각에 대한 강한 내성을 제공하는 것 외에도 산에 의해 분해 가능한 보호기

(acid-labile protecting group)로서의 역할을 한다. 본 발명에 따른 감광성 폴리머에 포함된 축합환의 방향족 환 기(group)는 UV 흡수 특성을 가지고 있으므로, 본 발명에 따른 감광성 폴리머로부터 얻어지는 레지스트 조성물은 실제로 레지스트막의 패터닝시 사용되는 에너지 파장에서 KrF용 또는 ArF용 레지스트 재료로서 매우 유용하게 사용될 수 있다.

<159> 또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머에 포함되어 있는 산에 의해 분해 가능한 축합환의 방향족 환 기(group)는 그 종류에 따라 실제로 레지스트막의 패터닝시 사용되는 에너지 파장에서 다양한 흡광도를 나타낸다. 따라서, 상기 에너지 파장 영역에서 매우 강한 흡광도를 나타내는 종류의 방향족 환 기를 가지는 감광성 폴리머로부터 얻어지는 레지스트 조성물은 BARL(bottom anti-reflective layer) 재료로 사용되는 것이 가능하다. 특히, 차세대 ArF 리소그래피에 사용하기 적합한 BARL용 재료로서의 역할을 기대할 수 있다.

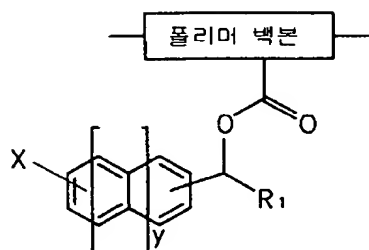
<160> 따라서, 산에 의해 분해 가능한 축합환의 방향족 환 기를 보호기로 가지는 본 발명에 따른 감광성 폴리머로부터 얻어지는 레지스트 조성물은 기존의 리소그래피 기술을 그대로 이용하면서 그 기술적 한계를 극복하는 것을 가능하게 하며, 더불어 기존의 리소그래피 기술로부터 차세대 소자의 개발을 가속화할 수 있다.

<161> 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형이 가능하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

폴리머 백본에 결합되는 보호기(protecting group)로서 산 존재 하에 쉽게 가수분해될 수 있고 다음 식으로 표시되는 축합환(縮合環)의 방향족 환(fused aromatic ring)을 포함하는, 산에 의해 분해 가능한 보호기(acid labile protecting group)를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



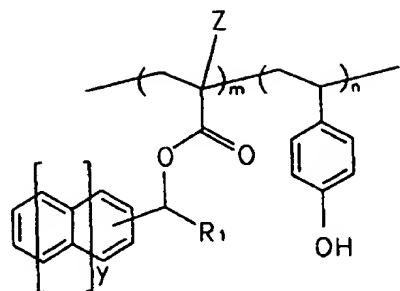
식중, R_1 은 수소 원자 또는 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기이고, X 는 수소 원자, 할로젠, 알킬기 또는 알콕시기이고, y 는 1 ~ 3의 정수이고, $y = 2$ 이상일 때 상기 축합환의 방향족 환은 선형환(linear ring) 또는 분기상의 환(branched ring)으로 이루어짐.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 3,000 ~ 200,000의 중량 평균 분자량(M_w)을 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 3】

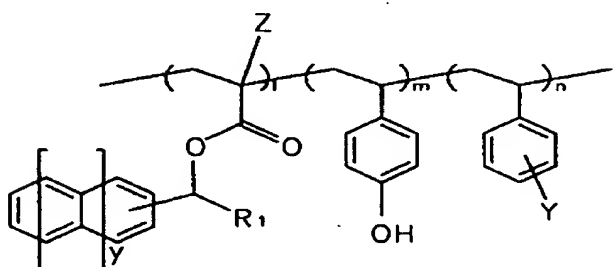
제1항에 있어서, 다음 식의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, Z 는 수소 원자 또는 메틸기이고, $m/(m+n)$ 은 0.05 ~ 0.4이고, 중량 평균 분자량(M_w)은 3,000 ~ 50,000임.

【청구항 4】

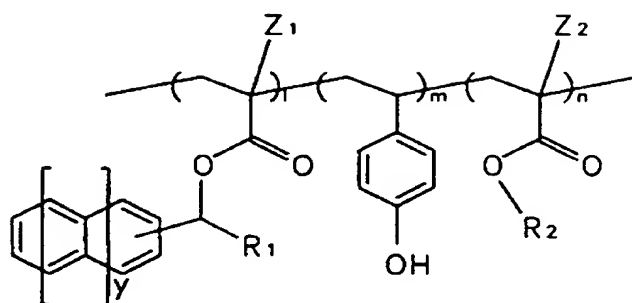
제1항에 있어서, 다음 식의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, Y 는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기 또는 터트-부톡시카르보닐옥시기이고, Z 는 수소 원자 또는 메틸기이고, $l/(l+m+n)$ 은 0.05 ~ 0.4이고, $n/(l+m+n)$ 은 0.1 ~ 0.3이고, 중량 평균 분자량(M_w)은 3,000 ~ 50,000임.

【청구항 5】

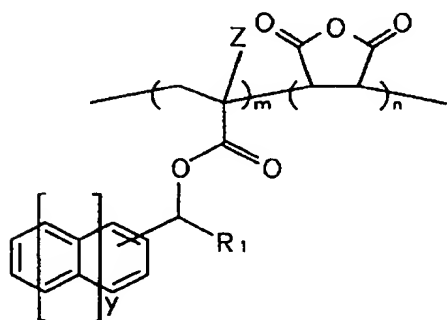
제1항에 있어서, 다음 식의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, R_2 는 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 터트-부틸기이고, Z_1 및 Z_2 는 각각 수소 원자 또는 메틸기이고, $1/(1+m+n)$ 은 0.05 ~ 0.4이고, $n/(1+m+n)$ 은 0.1 ~ 0.3이고, 중량 평균 분자량(M_w)은 3,000 ~ 50,000임.

【청구항 6】

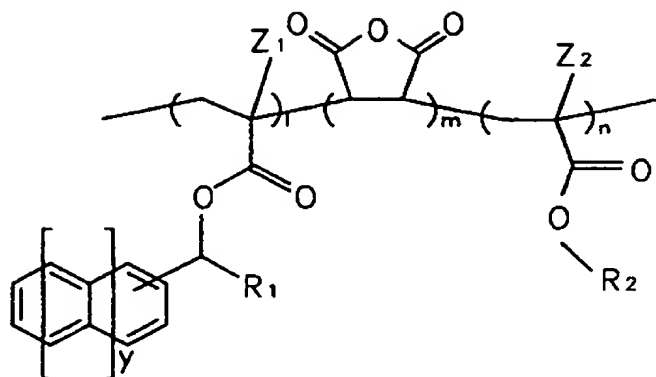
제1항에 있어서, 다음 식의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, Z 는 수소 원자 또는 메틸기이고, $m/(m+n)$ 은 0.5 ~ 0.7이고, $n/(m+n)$ 은 0.3 ~ 0.5이고, 중량 평균 분자량(M_w)은 3,000 ~ 50,000임.

【청구항 7】

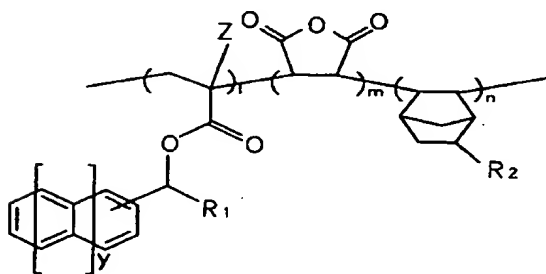
제1항에 있어서, 다음 식의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, R_2 는 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 터트-부틸기이고, Z_1 및 Z_2 는 각각 수소 원자 또는 메틸기이고, $1/(1+m+n)$ 은 0.3 ~ 0.6이고, $m/(1+m+n)$ 은 0.3 ~ 0.5이고, $n/(1+m+n)$ 은 0.1 ~ 0.4이고, 중량 평균 분자량(M_w)은 3,000 ~ 50,000임.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 다음 식의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

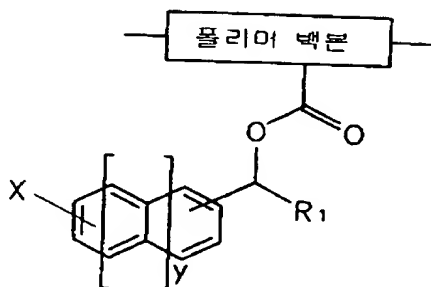


식중, R_2 는 수소 원자, 히드록시기, 카르복실기 또는 터트-부틸 에스테르기이고, Z 는 수소 원자 또는 메틸기이고, $1/(1+m+n)$ 은 0.3 ~ 0.6이고, $m/(1+m+n)$ 은 0.3 ~ 0.5이고, $n/(1+m+n)$ 은 0.1 ~ 0.4이고, 중량 평균 분자량(M_w)은 3,000 ~ 50,000임.

【청구항 9】

(a) 폴리머 백본에 결합되는 보호기(protecting group)로서 산 존재 하에 쉽게 가수분해될 수 있고 다음 식으로 표시되는 축합환(縮合環)의 방향족 환(fused aromatic

ring)을 포함하는, 산에 의해 분해 가능한 보호기(acid labile protecting group)를 포함하는 감광성 폴리머와,



식중, R₁은 수소 원자 또는 C₁ ~ C₄의 알킬기이고, X는 수소 원자, 할로젠, 알킬기 또는 알콕시기이고, y는 1 ~ 3의 정수이고, y = 2 이상일 때 상기 축합환의 방향족 환은 선형환(linear ring) 또는 분기상의 환(branched ring)으로 이루어짐.

(b) PAG(photoacid generator)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 10】

제9항에 있어서, 상기 PAG는 상기 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 0.5 ~ 10 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 11】

제9항에 있어서, 상기 PAG는 트리아릴술포늄염 (triarylsulfonium salts), 디아릴이오도늄염 (diaryliodonium salts), 술포네이트 (sulfonates) 또는 그 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 12】

제9항에 있어서, 유기 염기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 13】

제12항에 있어서, 상기 유기 염기는 상기 PAG의 중량을 기준으로 0.5 ~ 50 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 14】

제12항에 있어서, 상기 유기 염기는 3차 아민으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 15】

제14항에 있어서, 상기 유기 염기는 트리에탄올아민, 트리이소부틸아민, 트리이소옥틸아민, 트리이소데실아민 또는 그 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 16】

(a) 제3항 내지 제8항중 어느 한 항에 따른 감광성 폴리머와,

(b) PAG로 이루어지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.